

## P ENT COOPERATION TREAT

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING  
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

FLACCUS, Rolf Dieter  
Bussardweg 10  
D 50389 Wesseling  
ALLEMAGNE

<b>Date of mailing</b> (day month year) 23 November 1999 (23.11.99)	
<b>Applicant's or agent's file reference</b> LTS 10 98 PCT	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
<b>International application No.</b> PCT EP99 01246	<b>International filing date</b> (day month year) 26 February 1999 (26.02.99)

## 1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant
 ☐ the inventor
 ☐ the agent
 ☐ the common representative

## Name and Address

LTS LOHMANN THERAPIE SYSTEME GMBH  
Irlicherstrasse 55  
D-56567 Neuwied  
Germany

## State of Nationality

DE

## State of Residence

DE

## Telephone No.

## Facsimile No.

## Teleprinter No.

## 2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person
 ☒ the name
 ☒ the address
 ☐ the nationality
 ☐ the residence

## Name and Address

LTS LOHMANN THERAPIE SYSTEME AG  
Lohmanstrasse 2  
D 56626 Andernach  
Germany

## State of Nationality

DE

## State of Residence

DE

## Telephone No.

## Facsimile No.

## Teleprinter No.

## 3. Further observations, if necessary:

## 4. A copy of this notification has been sent to:

<input checked="" type="checkbox"/> the Elected Office	<input type="checkbox"/> the designated Office concerned
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the designated Office concerned
<input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized official:

Celine Faust

Form PCT/IS/A/99-1 (1.1.99)

Form PCT/IS/A/99-1 (1.1.99)

Page 1 of 1

# PATENT COOPERATION TREATY

PCT

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark  
Office  
Box PCT  
Washington, D C 20231  
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day month year) 04 November 1999 (04.11.99)	
International application No. PCT EP99 01246	Applicant's or agent's file reference LTS 10 98 PCT
International filing date (day month year) 26 February 1999 (26.02.99)	Priority date (day month year) 14 March 1998 (14.03.98)
Applicant SCHMITZ, Christoph et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:  
13 September 1999 (13.09.99)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:  
\_\_\_\_\_

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 18 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Jean-Marie McAdams
Facsimile No. (41 22) 74 11 45	Telephone No. (41 22) 34 53 35

Form PCT/B/401 (11/1999)

2937699

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>LTS10/98 PCT</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> <small>siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA 220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5</small>	
internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 99/01246</b>	internationales Anmeldedatum <small>(Tag Monat Jahr)</small> <b>26/02/1999</b>	(Frühester) Prioritätsdatum (Tag Monat Jahr) <b>14/03/1998</b>
Anmelder <b>LTS LOHMANN THERAPIE-SYSTEME GMBH et.al.</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

#### 1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerisierbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerisierbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerisierbarer Form erteilten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld II)

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II)

#### 4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

#### 5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. 3

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen.

☒ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C09J7/02 C09J183/04

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff, Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole

IPK 6 C09J C08L C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank, Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 668 212 A (NAITO HIROYUKI) 16. September 1997 (1997-09-16) Spalte 17, Zeile 57 - Spalte 18, Zeile 20 Spalte 12, Zeile 33-38 Ansprüche	1-11
A	EP 0 280 423 A (LORD CORP) 31. August 1988 (1988-08-31) Ansprüche	1-11



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

- A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- B älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\* spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

3 Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Juli 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03/08/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL-2280 HV Rijswijk  
Tel. +31(0)340-2040, Tx. 31 651 add. n.  
Fax +31(0)340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

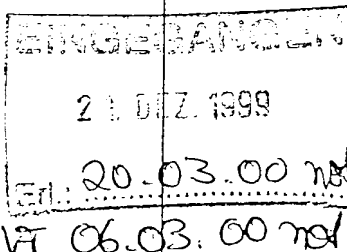
Oudot, R

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Absender: MIT DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN  
PRÜFUNG BEAUFTRAGTE BEHÖRDE

An:

Flaccus, Rolf-Dieter  
Bussardweg 10  
D-50389 Wesseling  
ALLEMAGNE



PCT

SCHRIFTLICHER BESCHIED  
(Regel 66 PCT)

Absendedatum  
(Tag/Monat/Jahr)

20. 12. 99

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts

LTS 10/98 PCT

ANTWORT FÄLLIG innerhalb von 3 Monat(en)  
ab obigem Absendedatum

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP99/01246

Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)

26/02/1999

Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)

14/03/1998

Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK

C09J7/02

Anmelder

LTS LOHMANN THERAPIE-SYSTEME AG

1. Dieser Bescheid ist der **erste** schriftliche Bescheid der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde
2. Dieser Bescheid enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Bescheides
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

3. Der Anmelder wird **aufgefordert**, zu diesem Bescheid **Stellung zu nehmen**

**Wann?** Siehe oben genannte Frist. Der Anmelder kann vor Ablauf dieser Frist bei der Behörde eine Verlängerung beantragen, siehe Regel 66.2 d).

**Wie?** Durch Einreichung einer schriftlichen Stellungnahme und gegebenenfalls von Änderungen nach Regel 66.3. Zu Form und Sprache der Änderungen, siehe Regeln 66.8 und 66.9.

**Dazu:** Hinsichtlich einer zusätzlichen Möglichkeit zur Einreichung von Änderungen, siehe Regel 66.4.  
Hinsichtlich der Verpflichtung des Prüfers, Änderungen und/oder Gegenvorstellungen zu berücksichtigen, siehe Regel 66.4 bis.  
Hinsichtlich einer formlosen Erörterung mit dem Prüfer, siehe Regel 66.6.

Wird **keine Stellungnahme eingereicht**, so wird der internationale vorläufige Prüfungsbericht auf der Grundlage dieses Bescheides erstellt.

4. Der Tag, an dem der internationale vorläufige Prüfungsbericht gemäß Regel 63.2 spätestens erstellt sein muß, ist der: 14/07/2000.

Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragte Behörde:



Europäisches Patentamt  
D-80299 München  
Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d  
Fax: +49 89 2399 - 4465

Bevollmächtigter Bediensteter / Prüfer

Gordon, M

Formalsachbearbeiter (einschl. Fristverlängerung)

Connolly, M

Tel. +49 89 2399 8021



**I. Grundlage des Bescheids**

1. Dieser Bescheid wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Bescheids als "ursprünglich eingereicht".*):

**Beschreibung, Seiten:**

1-12                      ursprüngliche Fassung

**Patentansprüche, Nr.:**

1-11                      ursprüngliche Fassung

**Zeichnungen, Blätter:**

1-7                        ursprüngliche Fassung

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

☐ Beschreibung,      Seiten:

☐ Ansprüche,        Nr.:

☐ Zeichnungen,     Blatt:

3. Dieser Bescheid ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

**V. Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung****1. Feststellung**

Neuheit (N)	Ansprüche	1-11: Ja
Erfinderische Tätigkeit (IS)	Ansprüche	1-11: Nein
Gewerbliche Anwendbarkeit (IA)	Ansprüche	1-11: Ja

**2. Unterlagen und Erklärungen:**

siehe Beiblatt

- 1). US-A-5 668 212 offenbart Polysiloxan Zusammensetzungen enthaltend Komplexe von Metallionen mit organischen Gruppen (US, Sp. 6, Z.27ff).

Die Zusammensetzungen von US '212 enthalten aber mehrerer Siloxankomponenten, und sind somit nicht als "einkomponentig" zu bezeichnen.

Somit wird die Neuheit aller Ansprüche anerkannt.

- 2). Aus US '212 entnimmt der Fachmann die Lehre, daß Metallkomplexe gemäß der Definition der vorliegenden Ansprüche bei Polysiloxanen vernetzend wirken. Somit ist die Aussage in der Anmeldung, wonach nicht bekannt sei, daß diese Verbindung für Polysiloxan vernetzend wirken nicht von den Tatsachen gestützt.

Es ist allgemeines Fachwissen, daß der Grad des Vernetzens von der zugesetzten Menge des Vernetzers abhängt. Ein geringer Vernetzungsgrad führt dazu, daß einige Ketten miteinander verbunden sind, und somit sich nicht mehr frei bewegen können. Die makroskopische Auswirkung dieses Effektes wird eine verringerte Fließfähigkeit sein.

Das subjektive Problem, das der vorliegenden Anmeldung zugrunde liegt war es, die Probleme des Fließens eines unvernetzten Polysiloxan zu unterdrücken.

Dieses Problem wurde durch Zusatz geringen Mengen von aus dem Polysiloxangebiet bekannten Vernetzer gelöst.

Aufgrund der obenstehenden Überlegungen, war diese Maßnahme naheliegend und kann somit keine erfinderische Tätigkeit stützen.

Der Gegenstand aller Ansprüche, zumindest im jetzigen Umfang, erfüllt deshalb nicht die Erfordernisse des Art.33(3) PCT.

DR. ROLF-DIETER FLACCUS

PATENTANWALT  
EUROPEAN PATENT ATTORNEY

Patentanwalt Dr. R.D. Flaccus 50389 Wesseling Bussardweg 10

Europäisches Patentamt  
Erhardtstr. 27

80298 München

BUSSARDWEG 10  
D-50389 WESSELING  
TELEFON (0 22 36) 89 33-0  
TELEFAX (0 22 36) 89 33 33

Datum: 10.03.2000  
FI/es

**Internationale Patentanmeldung 99 911 710.4**  
**Int. Aktenzeichen PCT/EP99/01246**  
**Anmelder: LTS Lohmann Therapie-Systeme AG**

Auf den Bescheid gemäß Regel 66 PCT vom 20.12.1999.

Die Neuheit der Patentansprüche war im Bescheid anerkannt worden, jedoch wurde das Beruhen auf erfinderischer Tätigkeit bezweifelt.

Zur Begründung verweist der Bescheid auf die US-A-5,668,212, welcher zu entnehmen sei, daß Metallkomplexe bei Polysiloxanen vernetzend wirken. Hieraus lasse sich die in der vorliegenden Patentanmeldung beschriebene Verminderung der Fließfähigkeit von Silikonhaftklebern ableiten.

Allerdings unterscheiden sich die in der US '212 beschriebenen vernetzbaren Siloxanzusammensetzungen und das Verfahren zu ihrer Vernetzung in mehrfacher Hinsicht von dem in der vorliegenden Anmeldung beanspruchten Verfahren.

1) Die US '212 betrifft vernetzbare wässrige Organosiloxane (Titel; Anspruch 1(a)), während gemäß vorliegender Erfindung der zu vernetzende Silikonhaftkleber in einem organischen Lösungsmittel gelöst ist (S. 8, die beiden unteren Abs.; Anspruch 1: "organischen Kleberlösung").



Der Anwesenheit von Wasser wird in der US '212 eine zentrale Rolle bei der Vernetzungsreaktion zugeschrieben, und zwar einerseits bei der Ausbildung der vernetzenden Bindungen, und andererseits bei der Initiierung der Vernetzungsreaktion (Sp. 1, Z. 19-22; Sp. 3, Z. 54-67; Sp. 5, Z. 3-14; Sp. 8, Z. 38-39; Sp. 12, Z. 47-50).

Deshalb war es für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß die in der US '212 beschriebenen Vernetzungsreaktionen auch bei in organischer Lösung vorliegenden Polysiloxan-Haftklebern durchgeführt werden könnten.

Es trifft also nicht zu, daß der Fachmann aus der US '212 die Lehre entnehmen konnte, "daß Metallkomplexe bei Polysiloxanen" generell vernetzend wirken.

2) Bei den vernetzbaren Organosiloxanen der US '212 handelt es sich um quaternäre flüssige Zusammensetzungen, die eine wässrige, modifizierte Organosiliconverbindung (Komponente A), ein flüssiges Organopolysiloxan (Komponente B) sowie einen Vernetzer (Komponente C) und einen Vernetzungs-Katalysator (Komponente D) enthalten (Sp. 5, Z. 61-66; Anspruch 1).

Hingegen wird im Vernetzungsverfahren gemäß vorliegender Anmeldung lediglich ein zweikomponentiges System eingesetzt, wobei die eine Komponente der Silikonhaftkleber und die andere Komponente die organische Metallkomplexverbindung ist.

Es wird durch US '212 nicht nahegelegt, daß die dort beschriebene Vernetzung unter Verwendung eines vierkomponentigen Reaktionsgemisches sich auch mit einem nur aus zwei Komponenten bestehenden Systems durchführen ließe. Aufgrund der Beschreibung der Komponenten (A) bis (D) in der US '212 hätte ein Fachmann auch nicht dazu geneigt, dieses System auf nur zwei der Komponenten zu reduzieren.

(3) Die in der US '212 beschriebene Vernetzungsreaktion wird durch zwei zusammenwirkende, aber unterschiedliche Organometallverbindungen bewirkt, nämlich die Komponenten (C) und (D). Die Komponente (C) stellt das eigentliche vernetzende Agens dar, während die Komponente (D) ein Vernetzungskatalysator ist. Das vernetzende Agens (C) ist eine metallorganische Verbindung mit der in Sp. 6 angegebenen allgemeinen Formel (Beispiele in Sp. 15, Z. 43 - Sp. 16, Z. 19). Der Vernetzungskata-

lysator (D) ist ebenfalls eine metallorganische Verbindung, jedoch mit anderer Struktur; z. B. kann es sich dabei um Organometall-Komplexverbindungen handeln (Anspruch 10).

Die in US '212 genannten Komponenten (C) und (D) sind nicht gegeneinander austauschbar, vielmehr müssen beide anwesend sein (Anspruch 1). Allerdings kann das vernetzende Agens (C) zugleich auch katalytische Funktion ausüben, was bei der Bestimmung der Menge des benötigten Katalysators (D) zu berücksichtigen ist (Sp. 12, Z. 25-32).

Der gemäß Anspruch 1 der vorliegenden Anmeldung zugesetzte Metallkomplex stellt nach der Definition der Komponenten (C) und (D) in der US '212 einen Vernetzungskatalysator (Komponente D; Sp. 17, Z. 57 - Sp. 18, Z. 13; Anspruch 10) dar.

Wenn es auch denkbar ist, daß der Vernetzer (C) zusätzlich als Katalysator (D) wirken und diesen möglicherweise ersetzen kann, so gilt dies umgekehrt nicht. Jedenfalls gibt US '212 keinen Hinweis darauf, daß der Vernetzungskatalysator (D) – welcher dem Organometallkomplex gemäß vorliegender Erfindung entspricht – als alleinige Komponente die Vernetzung bewirken könnte. Der Einsatz eines Vernetzers mit der allgemeinen Strukturformel der Komponente (C) aus US '212 ist gemäß vorliegender Erfindung jedoch nicht vorgesehen.

Wäre der Fachmann der Lehre aus US '212 gefolgt, so hätte er eine zusätzliche metallorganische Verbindung (Komponente (C)) bei der Vernetzungsreaktion einsetzen müssen.

(4) Um die Reaktion zu starten, muß die zu vernetzende Mischung mit Wasser (oder mit feuchter Umgebungsluft) in Kontakt gebracht werden (Sp. 19, Z. 8-15). Hingegen erfolgt die Vernetzung gemäß vorliegender Anmeldung während der Trocknung bei vorzugsweise erhöhten Temperaturen. Ein Kontakt mit Wasser oder Feuchtigkeit wird zur Einleitung des Vernetzungsvorgangs nicht benötigt.

(5) Wie im Bescheid vermerkt, ist die verringerte Fließfähigkeit der vernetzten Silikonhaftkleber vermutlich die makroskopische Auswirkung der Vernetzung. Fraglich ist aber, ob ein Fachmann ausgehend von der US '212 überhaupt die Möglichkeit einer Vernetzung von Silikonhaftklebern nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in Betracht gezogen hätte.

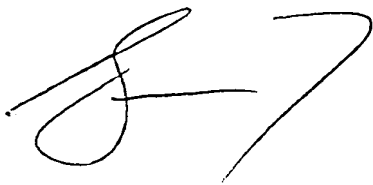
Um ausgehend von der US '212 zum Gegenstand der vorliegenden Erfindung zu gelangen, hätte ein Fachmann vermutlich folgende Überlegungen anstellen müssen:

- er hätte überlegen und durch Experimente prüfen müssen, ob das in der US '212 für zweikomponentige Silikonzusammensetzungen beschriebene Vernetzungsverfahren auch für einkomponentige Silikonhaftkleber geeignet ist;
- er hätte herausfinden müssen, ob das in der US '212 beschriebene Verfahren auch mit nichtwässrigen Lösungsmitteln funktioniert (allerdings gibt es dafür keinerlei Hinweise)
- er hätte wesentliche Komponenten des quaternären Systems nach US '212 weglassen müssen (eine der Komponenten (A) oder (B), sowie (C)); ein solches Vorgehen erscheint nach der Lehre aus US '212 aber nicht ratsam.
- er hätte insbesondere auf den Vernetzer (C) verzichten müssen; dies wird durch US '212 keinesfalls nahegelegt.
- vermutlich hätte er gefolgert, daß das in US '212 genannte Verfahren zur Vernetzung von nichtwässrigen, in organischen Lösungsmitteln vorliegenden Silikonhaftklebern nicht geeignet ist.

Aufgrund der genannten Unterschiede zwischen dem in der vorliegenden Erfindung beanspruchten Verfahren und dem aus US '212 bekannten Verfahren erscheint es deshalb wenig wahrscheinlich, daß ein Fachmann aufgrund der Lehre aus US '212 zu der anmeldungsgemäßen Erfindung gelangt wäre.

Der Gegenstand der Ansprüche der vorliegenden Erfindung beruht deshalb auf erfinderischer Tätigkeit.

Vertreter

A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized, cursive 'S' followed by a horizontal line and a long, sweeping diagonal stroke.

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING  
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

FLACCUS, Rolf-Dieter  
Bussardweg 10  
D-50389 Wesseling  
ALLEMAGNE

INGEGANCO

29. NOV. 1999

Erl.: .....

Date of mailing (day/month/year) 23 November 1999 (23.11.99)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference LTS 10/98 PCT	
International application No. PCT/EP99/01246	International filing date (day/month/year) 26 February 1999 (26.02.99)

## 1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant
 ☐ the inventor
 ☐ the agent
 ☐ the common representative

Name and Address LTS LOHMANN THERAPIE-SYSTEME GMBH Irlicherstrasse 55 D-56567 Neuwied Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

## 2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person
 ☒ the name
 ☒ the address
 ☐ the nationality
 ☐ the residence

Name and Address LTS LOHMANN THERAPIE-SYSTEME AG Lohmanstrasse 2 D-56626 Andernach Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

## 3. Further observations, if necessary:

## 4. A copy of this notification has been sent to:

<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned
<input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Céline Faust <i>C Faust</i>
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Absender: MIT DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN  
PRÜFUNG BEAUFTRAGTE BEHÖRDE

An:

Flaccus, Rolf-Dieter  
Bussardweg 10  
D-50389 Wesseling  
ALLEMAGNE

**EINGEGANGEN**

- 3. JULI 2000

Erl.: .....

**PCT**

MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERSENDUNG  
DES INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN  
PRÜFUNGSBERICHTS  
(Regel 71.1 PCT)

Absendedatum  
(Tag/Monat/Jahr)

30.06.2000

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts  
LTS 10/98 PCT

**WICHTIGE MITTEILUNG**

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP99/01246

Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)  
26/02/1999

Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)  
14/03/1998

Anmelder

LTS LOHMANN THERAPIE-SYSTEME AG et al.

1. Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß ihm die mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde hiermit den zu der internationalen Anmeldung erstellten internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen, übermittelt.
2. Eine Kopie des Berichts wird - gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen - dem Internationalen Büro zur Weiterleitung an alle ausgewählten Ämter übermittelt.
3. Auf Wunsch eines ausgewählten Amtes wird das Internationale Büro eine Übersetzung des Berichts (jedoch nicht der Anlagen) ins Englische anfertigen und diesem Amt übermitteln.

#### 4. ERINNERUNG

Zum Eintritt in die nationale Phase hat der Anmelder vor jedem ausgewählten Amt innerhalb von 30 Monaten ab dem Prioritätsdatum (oder in manchen Ämtern noch später) bestimmte Handlungen (Einreichung von Übersetzungen und Entrichtung nationaler Gebühren) vorzunehmen (Artikel 39 (1)) (siehe auch die durch das Internationale Büro im Formblatt PCT/IB/301 übermittelte Information).

Ist einem ausgewählten Amt eine Übersetzung der internationalen Anmeldung zu übermitteln, so muß diese Übersetzung auch Übersetzungen aller Anlagen zum internationalen vorläufigen Prüfungsbericht enthalten. Es ist Aufgabe des Anmelders, solche Übersetzungen anzufertigen und den betroffenen ausgewählten Ämtern direkt zuzuleiten.

Weitere Einzelheiten zu den maßgebenden Fristen und Erfordernissen der ausgewählten Ämter sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.

Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde



Europäisches Patentamt  
D-80298 München  
Tel.: +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d  
Fax: +49 89 2399 - 4465

Bevollmächtigter Bediensteter

Fabiani, I

Tel. +49 89 2399-8022



# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT



(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts LTS 10/98 PCT	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/01246	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 26/02/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 14/03/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C09J7/02		
Anmelder LTS LOHMANN THERAPIE-SYSTEME AG et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).  
Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 13/09/1999	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 30.06.2000
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80299 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter: Gordon, M Tel. Nr. +49 89 2399 8295 

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/01246

## I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

### Beschreibung, Seiten:

1-12                      ursprüngliche Fassung

### Patentansprüche, Nr.:

1-11                      ursprüngliche Fassung

### Zeichnungen, Blätter:

1-7                        ursprüngliche Fassung

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,      Seiten:  
☐ Ansprüche,        Nr.:  
☐ Zeichnungen,      Blatt:

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-11
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-11
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-11
	Nein: Ansprüche	



**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER  
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/01246

2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt

- 1). US-A-5 668 212 offenbart mehrkomponentige Polysiloxan Zusammensetzungen. Diese Zusammensetzungen sind durch Einfluß von Wasser vernetzbar. Zusätzlich enthalten sie eine metallorganische Verbindung als Vernetzer (C) und einen Vernetzungskatalysator (D), der dem Vernetzer gemäß den vorliegenden Ansprüchen entspricht (vgl. US Sp.17, Z.57ff).

Dagegen definieren die vorliegenden Ansprüche eine einkomponentige organische Lösung eines Polysiloxan.

Der Gegenstand des vorliegenden Anspruchs 1 unterscheidet sich also von der Offenbarung der US '212 dadurch, daß er einkomponentig aufgebaut ist, wogegen US eine mehrkomponentige Lösung betrifft. Ferner stellen die organische Lösung und die Anwesenheit nur einer Metallverbindung weitere Unterschiede dar.

Die Neuheit wird somit anerkannt.

- 2). Es gibt keinen Hinweis in US die von den darin beschriebenen mehrkomponentigen wäßrigen Systemen, die ferner für andere Anwendungen vorgesehen werden, als die der vorliegenden Anmeldung, zu den jetzt beanspruchten einkomponentigen organische Polysiloxan Haftkleberschichten führen würde.

Somit wird eine erfinderische Tätigkeit anerkannt.

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

REC'D 03 JUL 2000



WIPO

PCT

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts LTS 10 98 PCT	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA 416)	
Internationales Aktenzeichen PCT EP99 01246	Internationales Anmeldedatum Tag/Monat/Jahr 26.02.1999	Prioritätsdatum Tag/Monat/Tag 14.03.1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C09J7 02		
Anmelder LTS LOHMANN THERAPIE-SYSTEME AG et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
  
Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei, dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).  
  
Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:
  - I ☒ Grundlage des Berichts
  - II ☐ Priorität
  - III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
  - IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
  - V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit, Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
  - VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
  - VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
  - VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  13.09.1999	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  30.06.2000
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde   Europäisches Patentamt D-80293 München Tel. +49 89 2399-0, Tx. 523656 epmu d Fax +49 89 2399-4465	Bevollmächtigter Beauftragter  Gordon, M.   Tel. Nr. +49 89 2399 8299

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/01246

## I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.*)

### Beschreibung, Seiten:

1-12 ursprüngliche Fassung

### Patentansprüche, Nr.:

1-11 ursprüngliche Fassung

### Zeichnungen, Blätter:

1-7 ursprüngliche Fassung

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,      Seiten:  
☐ Ansprüche,      Nr.:  
☐ Zeichnungen,      Blatt:

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-11
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-11
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-11
	Nein: Ansprüche	

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99 01246

---

2 Unterlagen und Erklärungen

**siehe Beiblatt**

- 1). US-A-5 668 212 offenbart mehrkomponentige Polysiloxan Zusammensetzungen. Diese Zusammensetzungen sind durch Einfluß von Wasser vernetzbar. Zusätzlich enthalten sie eine metallorganische Verbindung als Vernetzer (C) und einen Vernetzungskatalysator (D), der dem Vernetzer gemäß den vorliegenden Ansprüchen entspricht (vgl. US Sp.17. Z.57ff).

Dagegen definieren die vorliegenden Ansprüche eine einkomponentige organische Lösung eines Polysiloxan.

Der Gegenstand des vorliegenden Anspruchs 1 unterscheidet sich also von der Offenbarung der US '212 dadurch, daß er einkomponentig aufgebaut ist wogegen US eine mehrkomponentige Lösung betrifft. Ferner stellen die organische Lösung und die Anwesenheit nur einer Metallverbindung weitere Unterschiede dar.

Die Neuheit wird somit anerkannt.

- 2). Es gibt keinen Hinweis in US die von den darin beschriebenen mehrkomponentigen wäßrigen Systemen, die ferner für andere Anwendungen vorgesehen werden, als die der vorliegenden Anmeldung, zu den jetzt beanspruchten einkomponentigen organische Polysiloxan Haftkleberschichten führen würde.  
Somit wird eine erfinderische Tätigkeit anerkannt.

# Translation

## PATENT COOPERATION TREATY

# PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

8

Applicant's or agent's file reference <b>LTS 10'98 PCT</b>	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT IPEA 416)	
International application No. <b>PCT/EP99/01246</b>	International filing date ( <i>day month year</i> ) <b>26 February 1999 (26.02.99)</b>	Priority date ( <i>day month year</i> ) <b>14 March 1998 (14.03.98)</b>
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC <b>C09J 7 02</b>		
Applicant <b>LTS LOHMANN THERAPIE-SYSTEME AG</b>		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand <b>13 September 1999 (13.09.99)</b>	Date of completion of this report <b>30 June 2000 (30.06.2000)</b>
Name and mailing address of the IPEA EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT EP99 01246

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments)

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description. pages 1-12 as originally filed.  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand.  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☒ the claims. Nos. 1-11 as originally filed.  
 Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19.  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand.  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☒ the drawings. sheets fig 1-7 as originally filed.  
 sheets fig \_\_\_\_\_, filed with the demand.  
 sheets fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_  
 sheets fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description. pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims. Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings. sheets fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No  
PCT/EP 99/01246

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-11	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-11	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-11	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

1). US-A-5 668 212 discloses multi-component polysiloxane compositions. These compositions can be cross-linked under the influence of water. In addition, they contain a metallo-organic compound as a cross-linking agent (C) and a cross-linking catalyst (D) which corresponds to the cross-linking agent as per the present application (cf. US document, col. 17, lines 57ff.).

In contrast thereto, the present claims define a single-component organic solution of a polysiloxane.

Therefore, the subject matter of the present Claim 1 differs from the disclosure of US '212 in that it involves a single component, whereas the US document concerns a multi-component solution. Furthermore, the organic solution and the presence of only one metal compound are additional differences.

Therefore, novelty is acknowledged.

2). The US document does not contain any suggestion that could lead one from the multi-component aqueous systems described therein, which, moreover, are

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No  
PCT/EP 99/01046

intended for other uses than those of the present application, to the presently claimed single-component organic polysiloxane adhesive layers. Consequently, an inventive step is acknowledged.

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :

C09J 7/02, 183/04

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/47619

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

23. September 1999 (23.09.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/01246

(22) Internationales Anmeldedatum: 26. Februar 1999 (26.02.99)

(30) Prioritätsdaten:

198 II 218.1

14. März 1998 (14.03.98)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): LTS  
LOHMANN THERAPIE-SYSTEME GMBH [DE/DE]; Ir-  
licherstrasse 55, D-56567 Neuwied (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHMITZ, Christoph  
[DE/DE]; Im Lampenthal 38, D-56598 Rheinbrohl (DE).  
BRACHT, Stefan [DE/DE]; Untere Grabenstrasse 69a,  
D-56299 Ochtendung (DE).

(74) Anwalt: FLACCUS, Rolf-Dieter; Bussardweg 10, D-50389  
Wesseling (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, CZ, HU, ID, IL, JP, KR, MX,  
NO, NZ, PL, SG, SI, SK, TR, US, europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen  
eintreffen.

(54) Title: SILICONE CONTACT ADHESIVE WITH REDUCED COLD FLOW

(54) Bezeichnung: SILIKONHAFTKLEBER MIT VERMINDERTEM KALTEN FLUSS

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing polysiloxane contact adhesive coatings with reduced cold flow. According to said method, a suitable flat base is coated with a single-component polysiloxane contact adhesive solution and the coating dried. A complex consisting of a metal ion from the following group: calcium, magnesium, zinc, aluminium, titanium, zirconium or hafnium, with a low-molecular organic complexing agent is added to the organic adhesive coating solution. Said metal ion is not freed from its bond with the complexing agent until the adhesive solution is heated and/or dried.

(57) Zusammenfassung

Bei einem Verfahren zur Herstellung von Polysiloxan-Haftkleberschichten mit vermindertem kalten Fluß durch Beschichtung und Trocknung einer einkomponentigen Polysiloxan-Haftkleberlösung auf einer geeigneten flächigen Unterlage wird der zu beschichtenden organischen Kleberlösung ein Komplex aus einem Metallion aus der Gruppe von Calcium, Magnesium, Zink, Aluminium, Titan, Zirkonium oder Hafnium mit einem niedermolekularen organischen Komplexbildner zugesetzt, wobei das Metallion erst unter den Bedingungen der Erhitzung und/oder Trocknung der Kleberlösung aus der Bindung an den Komplexbildner frei wird.



### Silikonhaftkleber mit vermindertem kalten Fluß

Die Erfindung betrifft Reagenzien für die Vernetzung von Haftkleberformulierungen auf der Basis von Silikonpolymeren.

Diese Haftkleberformulierungen finden neben anderen technischen Anwendungsmöglichkeiten vor allem Verwendung zur Herstellung medizinischer Pflaster. Unter den medizinischen Pflastern eignen sich die neuartig vernetzten Silikonhaftkleber insbesondere zur Herstellung wirkstoffhaltiger medizinischer Pflaster, den transdermalen therapeutischen Systemen (TTS).

Die beschriebenen Vernetzungsreagenzien werden erfindungsgemäß bei der lösemittelhaltigen Beschichtung und Trocknung von Silikonhaftkleberformulierungen eingesetzt.

Erst unter diesen Bedingungen entfalten die Reagenzien ihre quervernetzende Wirkung, die zur Ausbildung eines dreidimensionalen polymeren Netzwerkes führt.

Die resultierenden Haftkleberschichten verlieren dadurch ihre Fließfähigkeit, den sogenannten "kalten Fluß".

Der kalte Fluß ist ein unerwünschtes Phänomen, da sich bei seinem Auftreten zwei durch eine Haftkleberschicht verbundene Oberflächen bereits unter dem Einfluß der Schwerkraft gegeneinander verschieben können, so daß ein positionstreuer Verbund dieser Flächen nicht gewährleistet ist.

Im Falle von TTS betrifft diese Problematik insbesondere die Verklebung des Systems mit dem Applikationsort an Mensch oder Tier. Weiterhin kann es schon bei der Lagerung von TTS unter dem Einfluß der Schwerkraft sowie von Kohäsions- und Adhäsionskräften zu einer unerwünschten Verformung oder Verschiebung innerhalb des Systems kommen, wenn in der enthaltenen Silikonkleberschicht kalter Fluß einsetzt.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß die zur Vernetzung von Haftklebern auf Polyacrylatbasis verwendeten Vernetzungsreagenzien trotz der grundsätzlich abweichenden Chemie der Silikonpolymere auch bei den letzteren erfolgreich eingesetzt werden können.

Als besonders effektiv haben sich Organo-Metall-Komplexe bestimmter Metallkationen erwiesen. Unter diesen werden erfindungsgemäß bevorzugt Komplexe von Metallen wie Aluminium, Titan, Zirkon oder Zink eingesetzt. Als organischer Komplexbildner eignet sich speziell bei der medizinischen Anwendung Acetylaceton.

Die Vernetzungsreagenzien werden der Lösung des Silikonhaftklebers zugesetzt und entfalten erst nach der Entfernung von Lösungsmitteln bzw. stabilisierenden Zusätzen durch Trocknung ihre quervernetzende Wirkung.

Haftkleber auf der Basis von Silikonpolymeren besitzen besondere Bedeutung in der medizinischen Anwendung. Dies beruht auf ihrer ausgezeichneten Verträglichkeit auf der Haut hinsichtlich Auslösung von Hautreizungen (Irritationen) und Auslösung immunologischer Reaktionen (Sensibilisierung, Allergisierung). Andererseits erweisen sich Silikonhaftkleber auf der menschlichen Haut als zuverlässig und langfristig bis hin zu mehreren Tagen klebende Produkte. Dabei spielt auch der stark wasserabweisende Charakter eine Rolle.

Im Bereich von TTS zeichnen sich Silikonhaftkleber durch ihre hohe chemische Kompatibilität mit pharmazeutischen Wirk- und Hilfsstoffen aus, die die chemische Stabilität und Lagerfähigkeit von Produkten auf dieser Basis fördert. Eine besondere Rolle spielt weiterhin die ungewöhnlich hohe Durchlässigkeit (Diffusibilität) der Silikonpolymere, die die Abgabe von enthaltenen Wirk- und Hilfsstoffen erleichtert.

Neben diesen Vorteilen ist bei den im Markt befindlichen Silikonhaftklebern für die medizinische Anwendung (z.B. Produktserie Bio-PSA Q7 der Dow Corning Company) ein erheblicher Mangel in den rheologischen Eigenschaften festzustellen.

Es handelt sich um Polymere auf der Basis von Polysiloxan, die keine oder nur eine auf mikroskopische Areale beschränkte dreidimensionale Vernetzung aufweisen. Sie besitzen eine im wesentlichen fädige, nur geringfügig oder gar nicht verzweigte Struktur.

Dies ist erforderlich, um die Produkte in organischen Lösungsmitteln wie z.B. kurzkettigen Alkanen (Heptan, Benzin) oder Ethylacetat überhaupt lösen und einer lösemittelhaltigen Verarbeitung zuführen zu können.

Weiterhin handelt es sich bei diesen Polymeren des Standes der Technik um einkomponentige Polymerlösungen.

Einkomponentig heißt, daß die in der Lösung enthaltenen Polymere im Rahmen der Weiterverarbeitung nicht zu einer Zwei-Komponenten-Reaktion im bekannten Sinne von Harz und Härter bestimmt sind.

Einkomponentig heißt dagegen nicht, daß in der Lösung nicht mehrere Typen von Polysiloxanpolymeren, gegebenenfalls auch in Mischung mit chemisch andersartigen Polymeren (z.B. Polyacrylaten) vorliegen können.

Die im folgenden beschriebenen Vorgehensweisen bei der Verarbeitung einkomponentiger Polysiloxan-Haftkleberlösungen sind nicht mit denjenigen Verfahren und Katalysatoren zu verwechseln, die in mannigfaltiger Weise für Zweikomponenten-Silikonkleber beschrieben worden sind. Solche Systeme enthalten mindestens zwei verschiedene Typen von Polysiloxanen, die im Rahmen der Weiterverarbeitung für eine Reaktion zu einem dreidimensionalen polymeren Netzwerk im Sinne von Harz und Härter bestimmt sind.

Der Begriff Polysiloxan umfaßt auch Mischpolymere des Polysiloxans, bei denen in die Polymerkette chemisch andersartige Abschnitte eingebaut oder daran angebaut sind, z.B. auf der Basis von Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Polyvinylpyrrolidon oder Poly(meth)acrylat.

Auf dem Gebiet der TTS-Herstellung umfaßt die Verarbeitung von Polysiloxan-Haftkleberlösungen das Ausstreichen und Trocknen zu dünnen, haftklebenden Polymerfilmen.

Im verarbeiteten Zustand erweist sich die fehlende dreidimensionale Vernetzung als Nachteil, da die fädigen Polymerketten eine, wenn auch extrem langsame, Fließfähigkeit beibehalten. Dies wird in der Fachsprache als "Kalter Fluß" bezeichnet, da er schon bei Raumtemperatur stattfindet. Als Kräfte, die ein solches Fließen antreiben, kommen in Betracht:

1. die Schwerkraft,
2. sämtliche mechanische Kräfte, die auf das Produkt während der Herstellung oder bei der Lagerung einwirken können,
3. Adhäsionskräfte zwischen dem haftklebenden Polymer und den von ihm bedeckten Oberflächen (Kontraktion oder Spreitung als Folge),
4. Kohäsionskräfte im Polymer selbst (Kontraktion).

Der kalte Fluß hat praktisch immer nachteilige Effekte während der Lagerung von TTS, die typischerweise zwei Jahre und mehr betragen kann. Es kann auf diesem Wege z.B. zum Verkleben der Produkte mit ihren Verpackungen kommen. Auch nach der Applikation auf die menschliche oder tierische Haut macht sich das Phänomen unerwünscht bemerkbar, insbesondere gefördert durch die warme Körpertemperatur. Bei mehrstündiger bis mehrtägiger Tragedauer kann es zu einem Verrutschen durch regelrechtes Fließen des TTS über die Haut kommen. Weiterhin kann der Silikonhaftkleber sich auf der Haut durch langsames Fließen über die ursprünglich be-

klebte Fläche hinaus ausbreiten. Dies führt nach der Entfernung des Systems häufig zu Rückständen auf der Haut entlang der Randzone des Systems. Diese Rückstände werden vom Benutzer als sehr störend angesehen.

Die Problematik des kalten Flusses bei Silikonhaftklebern ist bekannt. US 5,232,702 beschreibt eine große Anzahl möglicher Gegenmaßnahmen. Es finden sich hier sehr unterschiedliche Füll- und Zuschlagstoffe, unter denen jedoch keiner als Vernetzungsreagenz beschrieben wird.

Quervernetzungsreaktionen werden im Zusammenhang mit wirkstoffhaltigen Systemen sogar ausdrücklich als problematisch bzw. unmöglich beschrieben wegen zu hoher erforderlicher Temperaturen oder mangelnder Biokompatibilität der Reagenzien (Spalte 5, Zeilen 3-10).

Stattdessen wird eine große Zahl anderer, die Kohäsion verbessernder Maßnahmen beschrieben.

Da diese Maßnahmen in der Praxis nicht immer eine Beherrschung des Problems ermöglichen, bestand die Aufgabe der Erfindung darin, neuartige und effizientere Methoden zur Unterdrückung des kalten Flusses bei Silikonhaftklebern bereitzustellen.

Diese Aufgabe wird überraschend dadurch gelöst, daß Reagenzien zugefügt werden, die bei einer chemisch völlig anderen Stoffklasse von haftklebenden Polymeren, den Polyacrylaten, zur Unterdrückung des kalten Flusses eingesetzt werden.

Diese Übertragbarkeit war nicht zu erwarten, da Polysiloxane als Grundgerüst von Silikonpolymeren eine völlig andere chemische Natur besitzen als die auf reiner Kohlenwasserstoffchemie aufgebauten Polyacrylate.

Bei Polyacrylathaftklebern, die freie Carboxyl- oder Hydroxylgruppen an das Polymer gebunden enthalten, ist die Möglichkeit in der Fachwelt bekannt, durch Zusatz von mehrwertigen Ionen, z.B. von Calcium, Magnesium oder Zink, ins-



besondere aber von Aluminium und den Elementen der 4. Nebengruppe, Titan, Zirkonium und Hafnium, eine dreidimensionale Vernetzung von Polymerketten zu erreichen. Aluminium kommt nur als dreiwertiges Ion vor, bei den Elementen der 4. Nebengruppe wird die stabile Oxidationsstufe +4 eingesetzt.

Auf diesem Wege wird es möglich, das Haufwerk von fädigen Polymerketten erst bei der Trocknung aus einer Lösung heraus in ein nicht mehr fließfähiges dreidimensionales Netzwerk zu überführen.

Um einerseits die Metallionen in zumeist organischen Lösungsmitteln einsetzen zu können und andererseits eine vorzeitige Vernetzungsreaktion in der Polymerlösung zu unterbinden, werden organische, niedermolekulare Komplexoren eingesetzt, an die die Metallionen zunächst gebunden sind. Unter diesen Komplexbildnern nimmt Acetylaceton im medizinischen Bereich eine besondere Stellung ein, da es toxikologisch relativ unkritisch ist und außerdem bei Trocknungsprozessen leicht aus dem Produkt entfernt werden kann.

Acetylaceton ist in seiner chemischen Enolform eine vinyloge Säure und bildet mit den Metallionen Komplexe, die entsprechenden Acetylacetonate. Diese Komplexe besitzen eine eigene chemische Natur mit besonderer Stabilität und sind nicht mit herkömmlichen Salzen organischer Säuren mit den betreffenden Metallen vergleichbar.

Aluminium- und Titanylacetylacetonat werden zur Vernetzung von Polyacrylathafthklebern während der Trocknung aus organischen Lösungsmitteln eingesetzt.

Bei der Vernetzung findet ein Übergang der Metallionen vom Komplexor auf die funktionellen Gruppen des Acrylatpolymers statt, wobei mehrere funktionelle Gruppen auf verschiedenen Polymerketten miteinander verknüpft werden.

Für die bei Polyacrylaten sehr häufig gebrauchten Vernetzungsreagenzien Aluminium- und Titanylacetylacetonat wurde

nun überraschend gefunden, daß sie trotz der völlig abweichenden Chemie bei Polysiloxanen eine phänomenologisch praktisch gleichartige Wirkung zeigen:

Die Fließfähigkeit von Silikonhaftklebern wird deutlich gemindert.

Die Charakteristik dieser Veränderung bei Polysiloxanen ist derjenigen, wie sie bei Polyacrylaten auftritt, so ähnlich, daß von einer dreidimensionalen Vernetzung über einen im einzelnen nicht bekannten Mechanismus ausgegangen werden kann.

Die neuartige Vernetzung wurde an zwei für die medizinische Anwendung sehr bedeutenden Gruppen von Silikonhaftklebern erprobt. Es handelt sich um Haftkleber auf der Basis von Polydimethylsiloxan einerseits in einer nicht aminkompatiblen Form und andererseits einer aminkompatiblen Form.

Die nicht aminkompatible Form ist dadurch gekennzeichnet, daß bei der Polymerisation ein Rest an Silanolgruppen (an Silizium gebundene Hydroxylgruppen) im Polymer verbleibt. Dies ist der Standardtyp, der über die Silanolgruppen zur unerwünschten Reaktion mit primären, sekundären oder tertiären Amingruppen fähig ist.

Da viele pharmazeutische Wirkstoffe Amingruppen enthalten, stehen speziell für die Verwendung in TTS aminkompatible Typen zur Verfügung. Bei diesen wird ein sog. End-Capping durchgeführt: Die Silanolgruppen werden durch geeignete Reagentien inaktiviert, z.B. durch Anhängung einer Trimethylsilyl-Gruppe.

Als Vergleich diente ein Haftkleber auf der Basis eines Polyacrylates, das einen geringen Anteil freier Carboxylgruppen aufweist. Die dreidimensionale Vernetzbarkeit solcher Acrylate durch die hier zu diskutierenden Vernetzer ist in der Fachwelt allgemein bekannt.

Folgende Formulierungen wurden untersucht:

Vernetzer: Al-acetylacetonat [% Al <sup>3+</sup> (w/w)]	---	0,01	0,025	0,05
Polyacrylathafkleber Durotak 387-2051	A11	A12	A13	A14
Silikonhafkleber Bio-PSA Q7-4602	S31	---	---	S32

Vernetzer: Ti-acetylacetonat [% Ti <sup>4+</sup> (w/w)]	---	0,05	0,1	0,2
Silikonhafkleber Bio-PSA Q7-4602	S11	S12	S13	S14
Silikonhafkleber Bio-PSA Q7-4301	S21	S22	S23	S24

Al=Aluminium; Ti=Titanyl

Die Angaben der Vernetzerkonzentration beziehen sich auf die getrocknete Klebermasse.

Bio-PSA Q7-4602, Hersteller Dow Corning, ist die Lösung eines nicht aminkompatiblen Silikonhafklebers in Ethylacetat. Das Produkt 4301 unterscheidet sich davon durch die Aminkompatibilität. Das Lösungsmittel ist hier Heptan. Durotak 387-2051, Hersteller National Starch, ist die Lösung eines Polyacrylathafklebers in einem Gemisch aus Ethylacetat und Heptan ohne Vernetzerzusatz.

Die Herstellung der Klebermassen erfolgte durch Zugabe der entsprechenden Menge einer 2%igen Lösung von Titanylacetylacetonat in Ethanol bzw. einer 4%igen Lösung von Aluminiumacetylacetonat in Ethylacetat zu der Kleberlösung und anschließende Vermischung.

Die viskosen Kleberlösungen wurden mit Hilfe eines geeigneten Filmziehrahmens in dünner Schicht auf eine Polyethylen-terephthalat (PET)-Folie (Hostaphan RN 100; Fa. Hoechst) ausgestrichen und 10 Minuten lang in einem Abluftofen bei 80°C getrocknet. Die Schichtdicke wurde bei allen Formulierungen so eingestellt, daß sich ein Flächengewicht des getrockneten Filmes von  $60 \text{ g/m}^2 \pm 5\%$  ergab. Dies entspricht  $6 \text{ mg/cm}^2$  und einer Schichtdicke von etwa  $60 \text{ }\mu\text{m}$ .

Die Beschichtung auf PET führt bei allen hier getesteten Haftklebern zu einem mechanisch kaum zu lösenden Verbund. Alternativ wurden die Haftkleberfilme bei sonst gleichen Bedingungen auch auf einer durch Beschichtung mit einem fluorierten Polymer abweisend ausgerüsteten Trägerfolie (ScotchPak 1022; Fa. 3M) hergestellt. Unter diesen Bedingungen kann der Haftkleberfilm leicht mechanisch von der Trägerfolie entfernt und weiterverarbeitet werden.

Die Effekte des Vernetzerzusatzes wurden bei den hergestellten Haftkleberschichten mit zwei apparativen Meßmethoden untersucht:

Der "Tack" oder auch die "Tackigkeit" eines Haftklebers beschreibt seine Fähigkeit, auf einer Oberfläche spontan zu verankern. Diese schon nach kürzester Kontaktzeit ohne nennenswerte Andruckkraft auftretende Spontanklebrigkeit hängt wesentlich von der Fließfähigkeit des Haftklebers ab. Eine hohe Fließfähigkeit ermöglicht einen raschen, die Mikrostruktur einer Substratoberfläche vollflächig erfassenden Kontaktschluß, folglich einen hohen Tack. Sie ist nicht die einzige, aber die wichtigste den Tack bestimmte Eigenschaft.

Als Meßverfahren zur Erfassung des Tacks eignet sich die "Rolling Ball"-Methode. Dabei wird eine Kugel aus geeignetem Material mit einer Anfangsgeschwindigkeit versehen und

anschließend über den in dünner Schicht auf einem planaren Träger fixierten Haftkleber rollen gelassen.

Es kann entweder die Strecke ausgewertet werden, nach der die Kugel durch die vom Tack abhängige Bremswirkung des Haftklebers zum Stehen kommt, oder es wird die Zeit gemessen, die die Kugel zum Durchlauf einer bestimmten Strecke benötigt, ohne daß sie innerhalb dieser Strecke zum Stehen kommt. Die Ergebnisse der letzteren Variante werden nicht durch den häufig erratischen Verlauf des "Steckenbleibens" der Kugel verzerrt.

Die Durchlaufzeit der Kugel wurde auf einer schiefen Ebene (Glasplatte mit 1 cm Stärke) mit verstellbarem Neigungswinkel über eine Strecke von 59 cm gemessen. Dazu wurde die Kugel mit einer definierten Vorlaufstrecke von 17,5 cm auf den Haftkleberfilm aufrollen gelassen, der sich seinerseits auf einer PET-Folie fixiert befand.

Die Messung der Durchlaufzeit erfolgte zwischen zwei modulierten Infrarot-Lichtschranken durch einen angeschlossenen elektronischen Timer mit Anzeige von 1/1000 Sekunden.

Bei einem Neigungswinkel von 35° unter Verwendung einer Wälzlagerkugel aus Edelstahl mit einem Durchmesser von 18 mm wurden die in Fig.1 gezeigten Durchlaufzeiten als Mittelwert von jeweils 6 Versuchen gefunden.

Die Messungen zeigen eine mit der Zunahme der Vernetzerkonzentration korrelierte Abnahme der Durchlaufzeit für alle drei Klebertypen. Der Tack nimmt also bei den Silikonhaftklebern durch Vernetzerzusatz in einer Weise ab, wie es aus der Theorie für eine Vernetzung und damit Reduzierung der Fließfähigkeit des Polymers zu erwarten wäre und wie es am bekannten Beispiel der Vernetzung des Polyacrylates in gleicher Weise auch sichtbar wird (A11-A14).

Dies gilt insbesondere für den nicht aminkompatiblen Silikonkleber (S11-S14), eindeutig aber auch für die aminkompatible Variante (S21-S24).

Weiterhin zeigt sich, daß die Vernetzung besonders deutliche Effekte im Konzentrationsbereich bis 0,05% und auch noch zwischen 0,05% und 0,1% Aluminium liefert.

Die Verwendung von Aluminium-basiertem Vernetzer (S31+S32) anstelle von Titan (S11+S12) erweist sich beim Silikonhaftkleber als gleichartig wirksam (Fig.2).

Weiterhin wurde die Scherfestigkeit der hergestellten Haftkleberfilme untersucht.

Bei unvernetzt fädigen, fließfähigen Polymeren tritt unter Anlegen einer Scherkraft ein langsames Fließen des Filmes auf. Solange nicht zu schnell geschert und dadurch der Film abgerissen wird, kann unter einer konstanten Scherkraft eine nahezu konstante Fließgeschwindigkeit beobachtet werden. Bei einer dreidimensionalen Quervernetzung der Polymerketten geht dagegen der viskose Anteil nahezu verloren, und es kann nur noch eine elastische Verformung erfolgen. Bei steigender Scherkraft kommt es schließlich zum mechanischen Zerreißen der Polymerstruktur bis hin zum Zerreißen des gesamten Filmes.

Für vernetzte und unvernetzte Haftkleberfilme ergeben sich damit sehr unterschiedliche Charakteristiken bezüglich des Verhaltens bei Scherung.

Zur Untersuchung dieses Verhaltens wurden aus den hergestellten Haftkleberfilmen kreisrunde Stanzlinge mit 12 mm Durchmesser entnommen. Diese runden Filmstückchen wurden zwischen 2 Streifen einer PET-Folie (Hostaphan RN 100; Fa. Hoechst) fixiert, gem. Fig.3.

Nach Einspannung dieser Anordnung in eine handelsübliche Zugprüfmaschine (Universalprüfmaschine 81803 der Fa. Frank, Weinheim), wurde diejenige Scherkraft über die Zeit aufgezeichnet, die erforderlich war, um eine konstante Schergeschwindigkeit von 2,5 mm/min zu erzielen.

Die erhaltenen Kraft/Zeit-Diagramme bei jeweils 6 Einzelmessungen sind in Fig. 4 bis Fig. 7 wiedergegeben.

Bei dem als Referenz dienenden Polyacrylat stellt sich im unvernetzten Zustand nach kurzer Zeit eine konstante Scherkraft ein, die für die Aufrechterhaltung der vorgegebenen, konstanten Schergeschwindigkeit aufgewendet werden muß: das Polymer fließt (Fig. 4).

Im vernetzten Zustand kommt es dagegen unter elastischer Verformung zu einem raschen Anstieg der Scherkraft, bis schließlich die elastische Dehnbarkeit des Filmes überschritten wird und der Film zerreißt, wodurch die Scherkraft rasch gegen Null abfällt (Fig. 5).

Der Silikonfilm zeigt ohne Vernetzerzusatz ein dem unvernetzten Polyacrylatfilm sehr ähnliches Verhalten, indem auch hier bei einer bestimmten Scherkraft die vorgegebene Schergeschwindigkeit unter Fließen beibehalten wird. Die nötigen Kräfte bewegen sich lediglich auf einem höheren Niveau, und der "Energieberg" zum Übergang aus der Ruhe in eine Fließbewegung ist deutlicher ausgeprägt als beim unvernetzten Polyacrylat (Fig. 6). Dies könnte mit unterschiedlichen Kettenlängen und unterschiedlichen intermolekularen Wechselwirkungskräften beider Polymertypen in Verbindung stehen.

Entscheidend ist jedoch die charakteristische Veränderung des Verlaufes in einem vernetzerhaltigen Silikonfilm. Sehr ähnlich dem quervernetzten Polyacrylat baut sich nun unter elastischer Verformung eine Scherkraft auf, die schließlich unter Zerreißen des Filmes gegen Null abfällt (Fig. 7). Hierin ist ein deutlicher Beweis dafür zu sehen, daß der Silikonhaftkleberfilm nach Zusatz des Vernetzers Titanylacetylacetonat nicht mehr fließfähig ist.

## A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zur Herstellung von Polysiloxan-Haftkleberschichten mit vermindertem kalten Fluß durch Beschichtung und Trocknung einer einkomponentigen Polysiloxan-Haftkleberlösung auf einer geeigneten flächigen Unterlage, dadurch gekennzeichnet, daß der zu beschichtenden organischen Kleberlösung ein Komplex aus einem Metallion aus der Gruppe von Calcium, Magnesium, Zink, Aluminium, Titan, Zirkonium oder Hafnium mit einem niedermolekularen organischen Komplexbildner zugesetzt wird, wobei das Metallion erst unter den Bedingungen der Erhitzung und/oder Trocknung der Kleberlösung aus der Bindung an den Komplexbildner frei wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Metallzusatz mindestens 0,005 Gew.%, bezogen auf die getrocknete Klebermasse, beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall in einer Menge von 0,005 bis 0,5 Gew.%, bezogen auf die getrocknete Klebermasse, eingesetzt wird.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Komplexbildner bei der Trocknung im wesentlichen entfernt wird.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung bei einer Temperatur zwischen 20 und 120°C erfolgt.



## Z U S A M M E N F A S S U N G

Bei einem Verfahren zur Herstellung von Polysiloxan-Haftkleberschichten mit vermindertem kalten Fluß durch Beschichtung und Trocknung einer einkomponentigen Polysiloxan-Haftkleberlösung auf einer geeigneten flächigen Unterlage wird der zu beschichtenden organischen Kleberlösung ein Komplex aus einem Metallion aus der Gruppe von Calcium, Magnesium, Zink, Aluminium, Titan, Zirkonium oder Hafnium mit einem niedermolekularen organischen Komplexbildner zugesetzt, wobei das Metallion erst unter den Bedingungen der Erhitzung und/oder Trocknung der Kleberlösung aus der Bindung an den Komplexbildner frei wird.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Flächengewicht des getrockneten Filmes zwischen 10 und 300 g/m<sup>2</sup> beträgt.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Komplexbildner Acetylaceton ist oder daß Acetylaceton an der Komplexbildung beteiligt ist.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das an dem Komplex beteiligte Metall Aluminium oder Titan ist.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Polysiloxan im wesentlichen um Polydimethylsiloxan handelt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die im Polydimethylsiloxan vorhandenen freien Silanol-Gruppen durch ein geeignetes End-Capping chemisch inaktiviert und damit aminresistent ausgebildet sind.
11. Medizinisches Pflaster, dadurch gekennzeichnet, daß es in seinem schichtförmigen Aufbau mindestens eine Schicht eines Polysiloxan-Haftklebers aufweist, die nach einem Verfahren gemäß einem der vorangehenden Ansprüche hergestellt wurde.

# Vernetzer Titanylacetonat

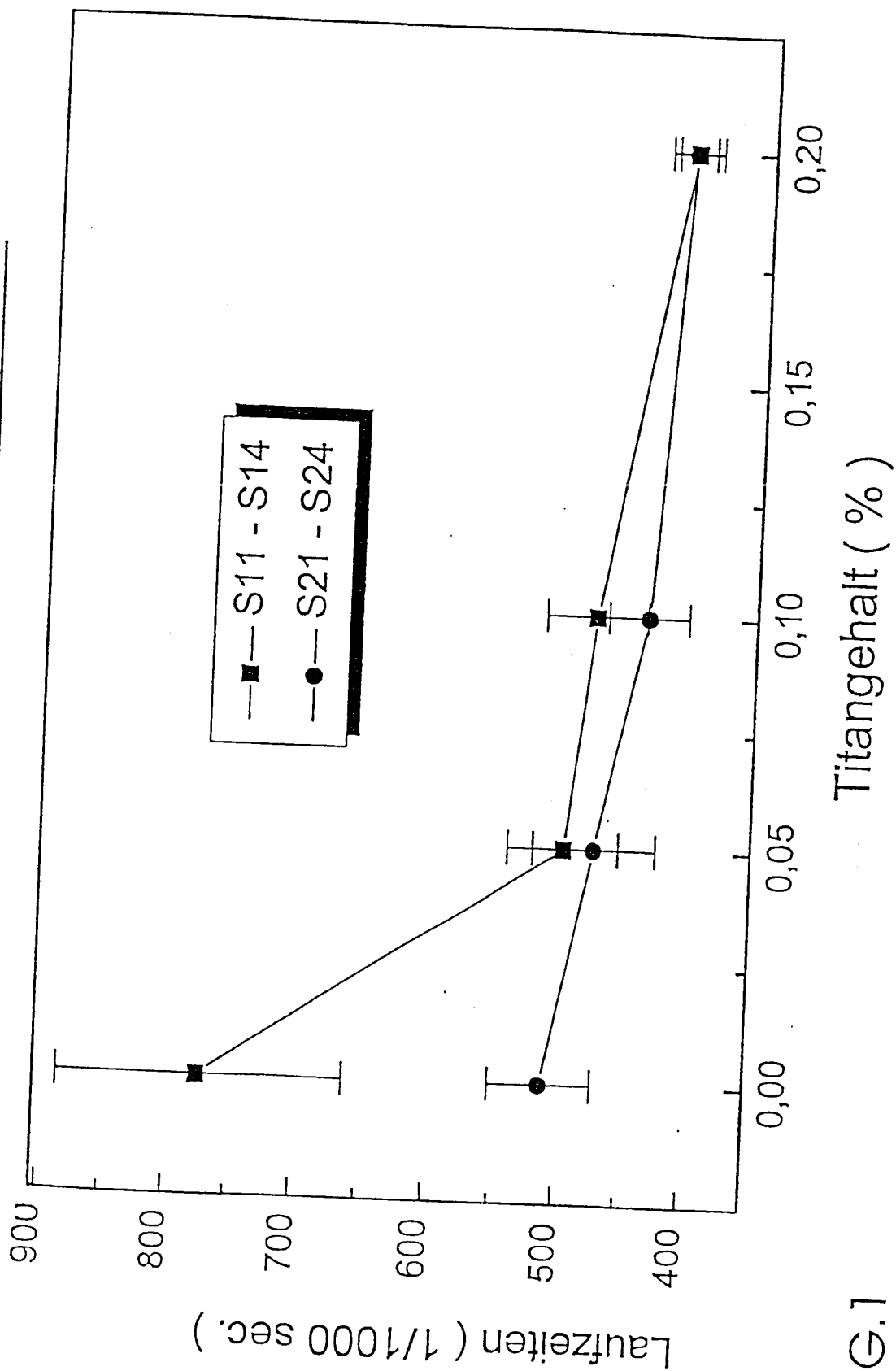


FIG.1

## Vernetzer Aluminiumacetylacetonat

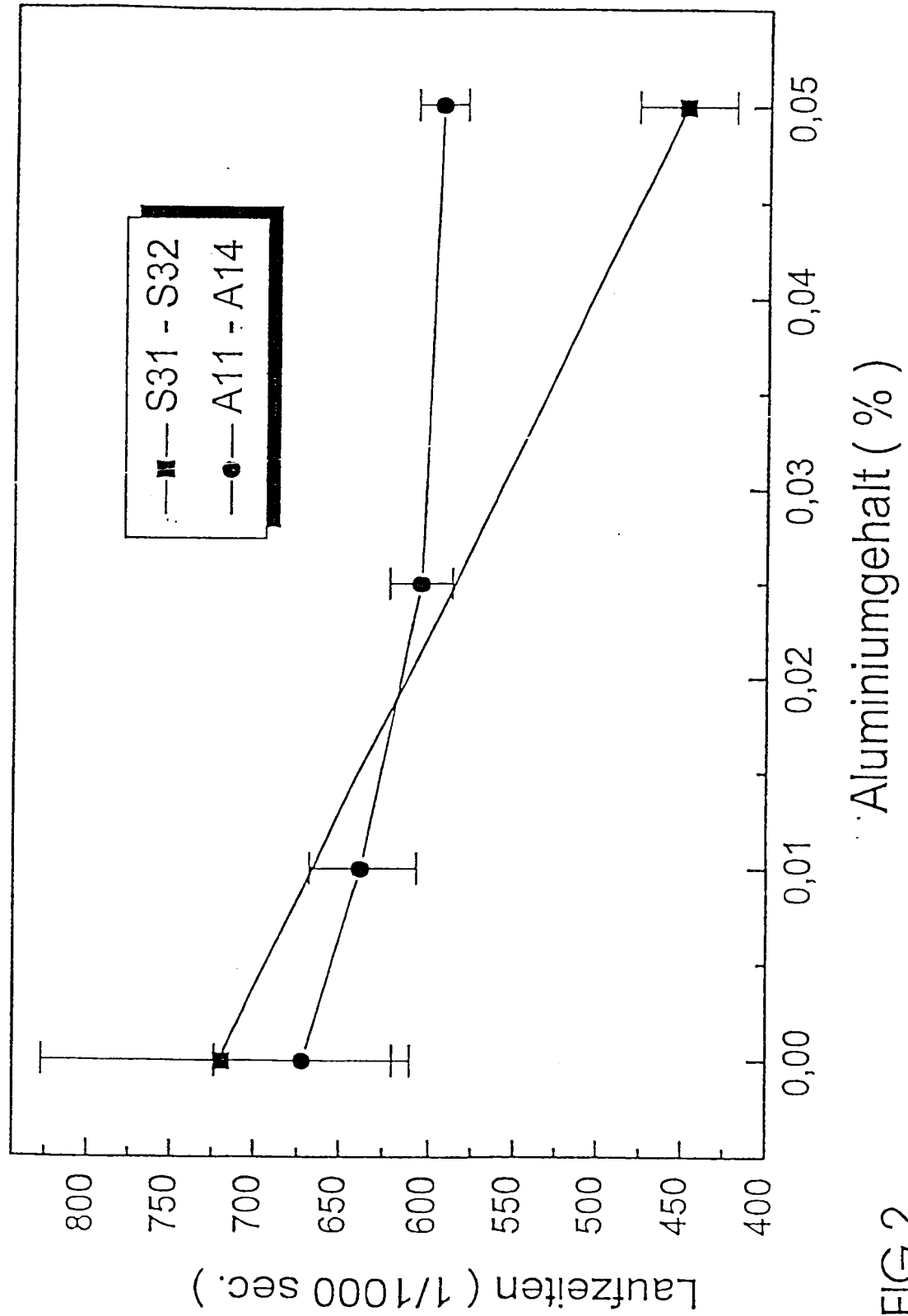


FIG.2

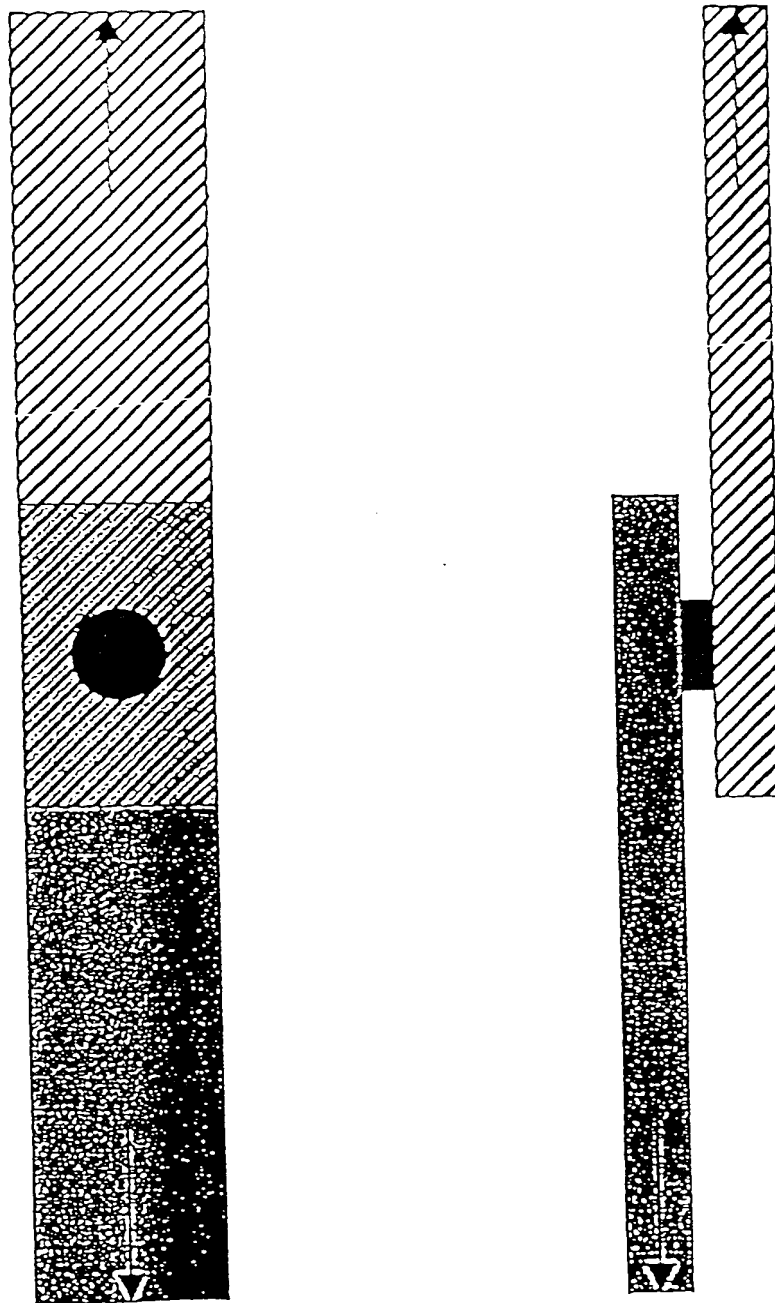


FIG.3

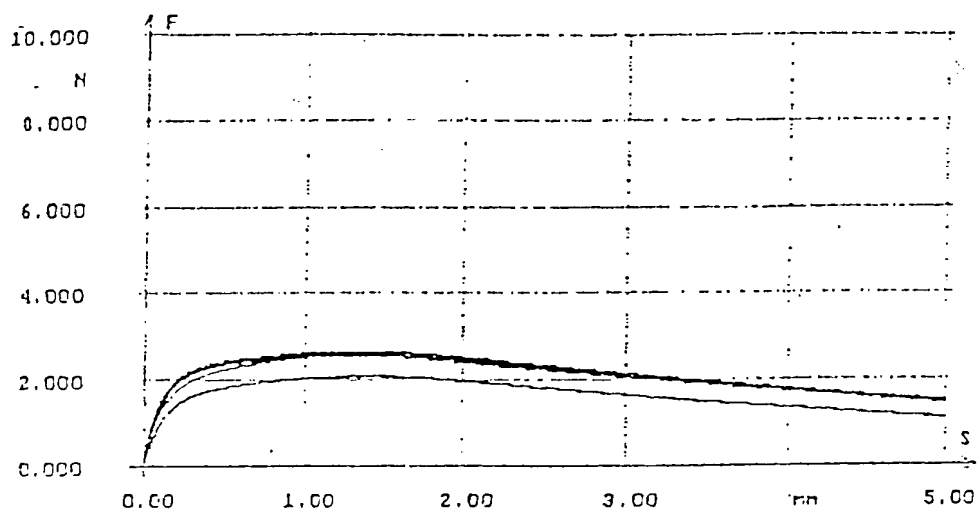


FIG.4

5/7

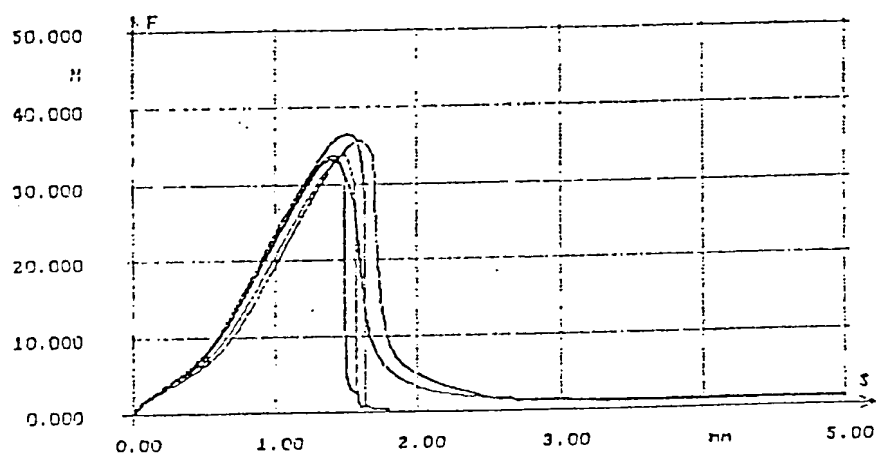


FIG.5

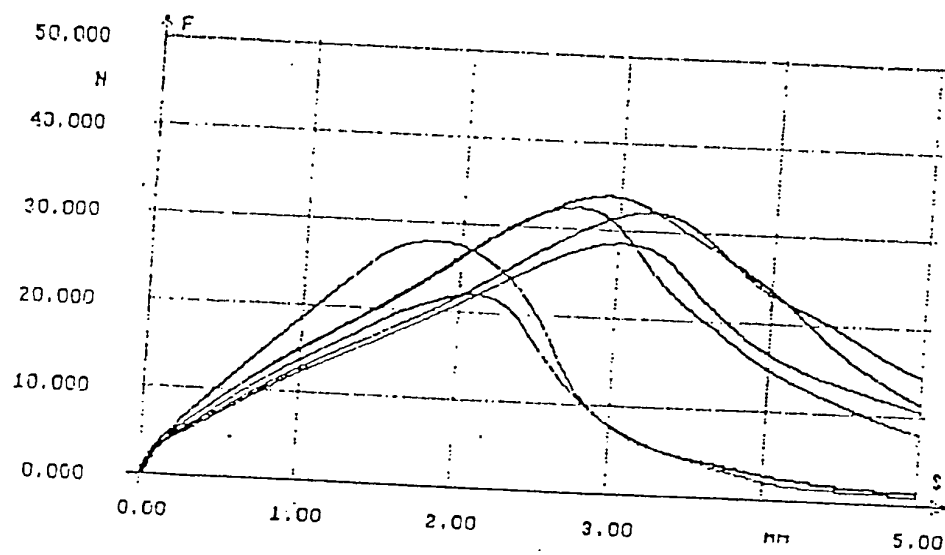


FIG.6



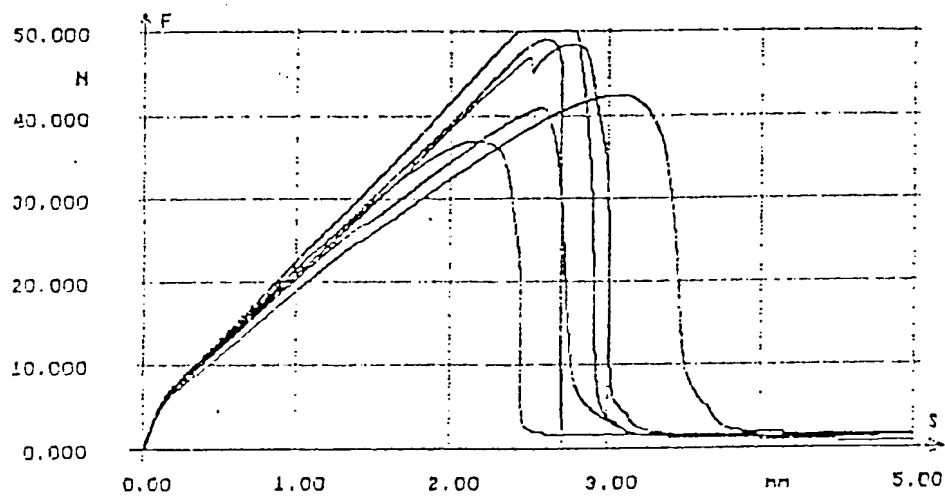


FIG.7